

51

Int. Cl. 2:

**C 23 G 1/08**

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



**DT 25 07 059 A 1**

11

# **Offenlegungsschrift 25 07 059**

21

Aktenzeichen:

P 25 07 059.1

22

Anmeldetag:

19. 2. 75

43

Offenlegungstag:

2. 9. 76

30

Unionspriorität:

32 33 31 —

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Reinigung von Eisen enthaltenden Metallgegenständen

71

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

72

Erfinder:

Gotsmann, Günther, Dipl.-Chem. Dr.; Glaser, Klaus, Ing.(grad.),  
6710 Frankentahl

Unser Zeichen: O.Z. 31 157 Ze/Wn

6700 Ludwigshafen, 17.2.1975

Verfahren zur Reinigung von Eisen enthaltenden Metallgegen-  
ständen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren, welches gestattet, Gegenstände mit öliger, fettiger, verharzter und verkokter Oberfläche in wirtschaftlicher Weise rasch und schonend in einem Arbeitsgang zu reinigen.

In der Praxis können Eisen enthaltende Gegenstände mit eingebrannter Ölkohle - typisch dafür sind z.B. gehärtete Schrauben und Stifte, umgeformte Teile, wie Ösen, Bleche etc. - nur mit großem technischem Aufwand für eine Weiterverarbeitung vorbereitet werden. Wenn eingefettete Teile der Hitze ausgesetzt werden, so bildet sich meist eine stark verharzte Ölkohle, die in Verbindung mit Rost und Zunder ein schwer entfernbare Gemenge darstellt.

Vor einer Weiterverarbeitung, z.B. beim Galvanisieren, werden solche verunreinigten Teile den folgenden Behandlungsschritten unterworfen: Nach einer Vorentfettung in organischen Lösungsmitteln oder alkalischen Reinigern schließt sich ein mechanischer Arbeitsgang, wie z.B. Strahlen, Bürsten, Schleifen usw., an, um festhaftende Verkokungsrückstände, Rost und Zunder zu beseitigen. Anschließend wird in Säuren oder Säuregemischen gebeizt. Die Ware muß, je nach Art der Verschmutzung, noch in einer elektrolytischen Entfettungs- oder Entrostungsanlage nachbehandelt werden.

Es bestand in der Technik schon immer das Bedürfnis, diese beiden Arbeitsgänge zu vereinigen, d.h. Entfetten und Beizen in einem Bad durchzuführen. Aus "Neuzeitliches Beizen von

2507059

Metallen" von Max Straschili, S. 60, 1962, Eugen Leutze Verlag, Saulgau/Wttbg., ist eine solche Lösung bekannt, die ein Netzmittel oder einen Emulgator, ein organisches Lösungsmittel, verdünnte Säuren und gegebenenfalls einen Beizinhibitor enthält. Eine solche Lösung wirkt aber nur bei schwachen Verunreinigungen, für die Reinigung verkokter Oberflächen ist sie nicht geeignet. Aus "Praktische Galvanotechnik" ist ein Artikel von W. Roggendorf bekannt (1958, Eugen Leutze Verlag, Saulgau/Wttbg.), wonach man mit Oxidationsmitteln, wie  $H_2O_2$ , Perboraten, Percarbonaten und Persulfaten den Reinigungseffekt steigern kann. Diese Perverbindungen zersetzen sich aber zu schnell, so daß sich die Bäder zu rasch erschöpfen.

Es bestand daher die Aufgabe, ein saures Beizbad zu entwickeln, das die aufgezählten Nachteile bisheriger Behandlungslösungen nicht besitzt und das in der Lage ist, außerdem verkokte, verharzte, rostige und fettige Oberflächen in einem Arbeitsgang zu reinigen und für eine direkte Weiterverarbeitung vorzubereiten.

Die Lösung dieser Aufgabe gelang durch Zugabe bestimmter organischer Oxidationsmittel zu Netzmittel enthaltenden Säuren.

Das erfindungsgemäße Verfahren zum einbadigen Entfetten und Beizen von metallischen Gegenständen, die Eisen enthalten oder daraus bestehen, mittels wäßriger Lösungen, die Säuren, Netz- und/oder Emulgiermittel und Oxidationsmittel enthalten, ist dadurch gekennzeichnet, daß man die metallischen Gegenstände mit solchen Lösungen behandelt, die als Oxidationsmittel aromatische, wasserlösliche Nitroverbindungen enthalten.

Zum Beizen von Eisen- und Stahlgegenständen bzw. Eisen enthaltenden Metallgegenständen werden hauptsächlich Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure und Flußsäure oder Gemische dieser Säuren verwendet.

Vor galvanischen Prozessen wird bevorzugt Salzsäure oder Schwefelsäure mit einer Konzentration von 5 bis 18 % bzw. 10 bis 40 % verwendet. Phosphorsäure passiviert die Metallober-

fläche und wird deshalb nur z.B. vor einem Lackiervorgang eingesetzt. Salpetersäure findet allein oder in Gemischen mit anderen Säuren zum Weiß- oder Blankbeizen von Grauguß, Temperguß, Eisen, Stahl, legierten Chromnickelstahl usw. Verwendung. Flußsäure wird vielfach mit anderen Säuren kombiniert, um Silikate zu lösen.

Als Netz- bzw. Emulgiermittel finden bevorzugt nichtionogene Tenside, wie äthoxylierte lineare Fettalkohole, äthoxylierte Fettamine, äthoxylierte Alkylphenole, substituierte oder nicht substituierte Phenole, anionische Tenside, wie Aryl- und Alkylsulfonate, und kationische Tenside, wie z.B. quaternäre Ammoniumsalze usw., Verwendung.

Bevorzugte Vertreter solcher Netz- oder Emulgiermittel sind nichtionische, wie  $C_8$ - bis  $C_{12}$ -Alkylphenoloxäthylate mit 5 bis 20 Äthylenoxidgruppen,  $C_9$ - $C_{11}$ -,  $C_{12}$ - $C_{15}$ - und  $C_{18}$ - $C_{20}$ -Oxoalkohole mit 3 bis 30 Äthylenoxidgruppen,  $C_{12}$ - bis  $C_{20}$ -Fettamine mit 6 bis 15 Äthylenoxidgruppen, mehrkernige Phenolabkömmlinge, vor allem Benzylphenylphenol mit 6 bis 15 Äthylenoxidgruppen, anionische, wie Alkylbenzolsulfonate mit 8 bis 12 C-Atomen pro Alkylrest und Alkansulfonate mit 9 bis 22 C-Atomen. Auch Gemische der nichtionischen und anionischen Netzmittel können eingesetzt werden. Schließlich sind auch für sich allein oder in Mischung mit nichtionischen Netzmitteln kationische einsetzbar, und zwar hauptsächlich quaternäre Ammoniumsalze, wie Dioctadecyldimethylammoniumchlorid u.ä.

Aromatische wasserlösliche Nitroverbindungen sind im Sinn der Erfindung solche, die am aromatischen Kern außer der Nitrogruppe mindestens eine vorzugsweise neutralisierte saure Gruppe, wie die Carboxylat- oder Sulfonatgruppe, enthalten. Es kommen somit vornehmlich die Alkalisalze, vorzugsweise Natriumsalze der o-, m- oder p-Nitrobenzoesäure, der o-, m-, p-Nitrobenzolsulfonsäure oder die entsprechenden Naphthalinderivate in Betracht. Schließlich seien auch solche zu nennen, die mehrere derartiger neutralisierter saurer funktioneller

Gruppen enthalten und von denen vor allem die Alkalisalze der Nitrobenzoldifulfonsäuren zu nennen sind.

Prinzipiell können, da es sich um saure Behandlungsbäder handelt, auch die freien Säuren eingesetzt werden, doch - bedingt durch deren geringere Wasserlöslichkeit - werden bevorzugt die genannten Salze verwendet.

Technisch als am meisten geeignet erwiesen sich die Natriumsalze der m-Nitrobenzolsulfonsäure bzw. der m-Nitrobenzoesäure, von denen wiederum das Natriumsalz der m-Nitrobenzolsulfonsäure technisch von größtem Interesse ist.

Diese Oxidationsmittel sind in Wasser leicht löslich und selbst in höher temperierten stark sauren Lösungen noch genügend stabil. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß diese Substanzen sowie das daraus durch Reduktion entstehende entsprechende Folgeprodukt vor allem der m-Nitrobenzolsulfonsäure im Vergleich zu anderen Nitroverbindungen relativ ungiftig ist.

Um einen Säureangriff auf das Grundmetall zu unterbinden, ist es zweckmäßig, dem sauren Bad Beizinhibitoren, wie z.B. Acetylenalkohole und Acetylenalkoholderivate, Urotropin, Thioharnstoff, Dibenzylsulfoxid oder Chinolinderivate, zuzugeben.

Zur besseren Entfernung der Fette und Öle können Zusätze stabiler organischer Lösungsmittel, wie Tri- oder Perchloräthylen, Butyldiglykol, usw., zweckmäßig sein.

Das saure Bad besteht außer Wasser zweckmäßigerweise aus 5 bis 40 Gewichtsprozent, bezogen auf das Bad, Säure, 1 bis 15 Gewichtsprozent eines oder mehrerer der genannten Tenside, 0,1 Gewichtsprozent bis zur Sättigung mindestens einer der genannten Nitroverbindungen, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gewichtsprozent und gegebenenfalls 0,1 bis 3,5 Gewichtsprozent eines Beizinhibitors sowie bis zu 5 Gewichtsprozent eines organischen Lösungsmittels. Die saure Reinigung und Beize werden in einem Temperaturbereich von 20 bis 55°C, vorzugsweise bei Raumtemperatur betrieben.

Da festgestellt wurde, daß bei Zusätzen der erfindungsgemäßen wasserlöslichen Nitroverbindung zu einer Netzmittel enthaltenden Säurelösung der Metallabtrag sehr stark von der Konzentration der Säure und der Nitroverbindung abhängt (bei einer Netzmittelgemisch und Beizinhibitor enthaltenden Salzsäurelösung mit Zusätzen von 0,5 bis 20 Gewichtsprozent m-Nitrobenzolsulfonsäure-Na-Salz wird der Metallabtrag mit zunehmender Säurekonzentration geringer und steigt erst ab ca. einer 20 %igen Säurelösung wieder an, und bei geringeren Zusätzen als 0,5 Gewichtsprozent m-Nitrobenzolsulfonsäure-Na-Salz nimmt der Abtrag kontinuierlich zu), ist es von besonderem Vorteil, z.B. eine 15 bis 20 gewichtsprozentige Salzsäure mit Gehalten an m-Nitrobenzolsulfonsäure-Na-Salz von 0,5 bis ca. 10 Gewichtsprozent zu wählen.

Die nun folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Die Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht der Reinigungslösung.

#### Beispiel 1

Wärmebehandelte Schrauben mit verkokter und öliger Oberfläche werden mit den Lösungen a) oder b) behandelt. Verweilzeit 20 Minuten.

a) 15 Gewichtsprozent Salzsäure

8 Gewichtsprozent Benzylphenylphenol x 9 - 10 Äthylenoxid

1 Gewichtsprozent Butin-2-diol-1.4

1 Gewichtsprozent Trichloräthylen

Rest Wasser.

b) Wie a, jedoch zusätzlich 5 Gewichtsprozent m-Nitrobenzolsulfosäure-Na-Salz.

Die in der Lösung a) behandelten Schrauben haben noch teilweise eine schwarze festhaftende Schicht, dagegen wird mit der Lösung b) ein blankes Material erhalten, das direkt galvanisch weiterverarbeitet werden kann.

### Beispiel 2

Für dieses Beispiel wird dieselbe Schraubenqualität verwendet wie in Beispiel 1 und mit folgenden Lösungen behandelt:

- a) 30 Gewichtsprozent Schwefelsäure  
0,5 Gewichtsprozent Salzsäure  
6 Gewichtsprozent Nonylphenol x 10 Äthylenoxid  
4 Gewichtsprozent einer Mischung aus 80 % Nonylphenol x 20 Äthylenoxid und 20 % Wasser  
4 Gewichtsprozent Wasserstoffperoxid  
Rest Wasser.
- b) Wie a, jedoch statt Wasserstoffperoxid 4 Gewichtsprozent m-Nitrobenzoesäure-Na-Salz.

Badtemperatur 45°C, Verweilzeit 5 Minuten.

Schrauben, die mit Lösung a) behandelt werden, sind nur teilweise blank und weisen im Gewindengang noch eine schwarze Schicht auf. Die Schrauben aus der Lösung b) sind vollkommen blank.

### Beispiel 3

Es wurden die nach Beispiel 2 genannten Lösungen a) und b) einem Dauertest unterworfen. Eine qualitative Überprüfung ergibt, daß in der Lösung a) bereits nach 1,5 Stunden kein Wasserstoffperoxid mehr nachgewiesen werden kann und die Lösung somit die gewünschte Beizwirkung verliert.

Nach 10 Stunden Beanspruchung von Lösung b) kann kein Nachlassen der Beizwirkung festgestellt werden.

### Beispiel 4

Mit einer Lösung, bestehend aus

- 40 Gewichtsprozent Schwefelsäure  
7 Gewichtsprozent C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>-Oxoalkohol x 5 Äthylenoxid  
3 Gewichtsprozent Oleylamin x 12 EO  
1 Gewichtsprozent Butin-2-diol-1.4

- 2 Gewichtsprozent Butylaliglykol
- 5 Gewichtsprozent m-Nitrobenzoesäure-Na-Salz

Rest Wasser,

Badtemperatur 50°C und Verweilzeit 5 Minuten und mit der in Beispiel 1 beschriebenen Schraubenqualität werden analoge Ergebnisse erhalten wie mit der Lösung in Beispiel 1 b.

#### Beispiel 5

Zur Überprüfung der Korrosivität stark konzentrierter Säuren ohne Beizinhibitoren mit unterschiedlicher Konzentration an m-Nitrobenzolsulfonsäure-Na-Salz werden Stahlbleche der Güte St. 37.2 eine Stunde in den folgenden Lösungen gebeizt:

- a) 30 Gewichtsprozent Salzsäure
  - 5 Gewichtsprozent Benzylphenylphenol x 9 - 10 Äthylenoxid
  - 5 Gewichtsprozent Nonylphenol x 10 Äthylenoxid
  - 0 Gewichtsprozent m-Nitrobenzolsulfonsäure-Na-Salz

Rest Wasser.
- b) Verwendet wird dieselbe Zusammensetzung wie 5 a  
+ 0,5 Gewichtsprozent m-Nitrobenzolsulfonsäure-Na-Salz.
- c) Verwendet wird dieselbe Zusammensetzung wie 5 a  
+ 1 Gewichtsprozent m-Nitrobenzolsulfonsäure-Na-Salz.
- d) Verwendet wird dieselbe Zusammensetzung wie 5 a  
+ 2 Gewichtsprozent m-Nitrobenzolsulfonsäure-Na-Salz.

In den Lösungen wurde folgender Flächenabtrag bestimmt:

- 5 a) 0,625 g/dm<sup>2</sup>
- 5 b) 0,648 g/dm<sup>2</sup>
- 5 c) 0,705 g/dm<sup>2</sup>
- 5 d) 0,739 g/dm<sup>2</sup>.



Patentanspruch

Verfahren zum einbadigen Entfetten und Beizen von metallischen Gegenständen, die Eisen enthalten oder daraus bestehen, mittels wäßriger Lösungen, die Säuren, Netz- und/oder Emulgiermittel und Oxidationsmittel enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man die metallischen Gegenstände mit solchen Lösungen behandelt, die als Oxidationsmittel aromatische, wasserlösliche Nitroverbindungen enthalten.

BASF Aktiengesellschaft

fe